



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 31/04, C08G 63/00, C08B 3/16, C08F 8/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/23118 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1999 (14.05.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB98/01734 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1998 (30.10.98) (30) Prioritätsdaten: 2558/97 5. November 1997 (05.11.97) CH 1349/98 24. Juni 1998 (24.06.98) CH 1514/98 15. Juli 1998 (15.07.98) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIOTEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH [DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LOERCKS, Jürgen [DE/DE]; Heckenweg 4, D-46459 Rees (DE). PELLEGRINI, Claudio [IT/CH]; Funkackerstrasse 15, CH-8050 Zürich (CH). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Spillingscher Weg 51, D-46446 Emmerich (DE). TOMKA, Ivan [CH/CH]; Sägegasse 26, CH-8702 Zollikon (CH). (74) Anwalt: IRNIGER, Ernst; Troesch Scheidegger Werner AG, Siewerdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</p>

<p>(54) Title: THE REACTION OF A POLYHYDROXY POLYMER OR A DERIVATIVE THEREOF WITH A LACTONE</p>	
<p>(54) Bezeichnung: UMSETZUNG EINES POLYHYDROXYPOLYMEREN BZW. EINES DERIVATES DAVON MIT EINEM LACTON</p>	
<p>(57) Abstract</p>	
<p>The invention relates to the reaction of a polyhydroxy polymer or a derivative thereof with at least one lactone, lactam or one suited carboxylic acid in order to produce a preferably biodegradable polymer resulting in a homogenous melting, preferably by means of extrusion reaction.</p>	<p>Graph 1: Tension at rupture (MPa) vs unreacted CL (%). The y-axis ranges from 0 to 45 MPa, and the x-axis ranges from 0 to 40%. Data points are shown as squares, and a solid line represents the linear trend. The tension decreases from approximately 38 MPa at 10% unreacted CL to about 10 MPa at 30% unreacted CL.</p>
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Das Umsetzen mindestens eines Polyhydroxypolymers oder eines Derivates davon mit mindestens einem Lacton, Lactam oder einer geeigneten Carbonsäure zur Herstellung eines vorzugsweise biologisch abbaubaren Polymeren erfolgt in einer homogenen Schmelze, vorzugsweise mittels Extrusionsreaktion.</p>	<p>Graph 2: Elasticity module (A, MPa), Maximal stretch (B, %), and Linear (Maximal stretch) (C, %) vs unreacted CL (%). The y-axis ranges from 0 to 350 MPa and 0 to 350%. The x-axis ranges from 0 to 40%. Data points are shown as diamonds (A), squares (B), and dashed lines (C). A solid line (D) represents the linear trend for the elasticity module. All properties decrease as the percentage of unreacted CL increases.</p>

A...ELASTICITY MODULE
B...MAXIMAL STRETCH
C...LINEAR (MAXIMAL STRETCH)
D...LINEAR (ELASTICITY MODULE)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Umsetzung eines Polyhydroxypolymeren bzw. eines Derivates davon mit einem Lacton

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Umsetzen mindestens eines Polyhydroxypolymeren und/oder eines Polyhydroxypolymer-Derivates mit mindestens einem Lacton, einem Lactam oder einer geeigneten Carbonsäure sowie eine thermoplastisch biologisch abbaubare Zusammensetzung auf Basis Polyhydroxypolymer-Derivate, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus mindestens einem Polyhydroxypolymer und/oder einem Polyhydroxypolymer-Derivat und mindestens einem Lacton, einem Lactam oder einer geeigneten Carbonsäure.

Polymere und Polymermischungen auf Basis Polyhydroxypolymeren, wie insbesondere Polyhydroxyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-acetal oder ein Polyhydroxyether, bzw. auf Basis eines Polyhydroxypolymer-Derivates durch Umsetzen mittels Alkoholen, Fettsäuren, Estern, wie insbesondere Lactonen, in Lösungen oder Suspension mit nützlichen Eigenschaften, sind bekannt.

So werden beispielsweise in den US-Patenten 3 922 239, 5 011 637, dem DE 501889 und der EP-A 0 244 206 u.a. Celluloseester und/oder Reaktions- bzw. Mischprodukte aus Cellulosederivaten mit u.a. Lactonen, Triacetin etc. sowie deren Anwendungen beschrieben.

Dabei beschreibt das US 3 922 239 thermoplastische Massen, bestehend aus Gemischen aus Celluloseestern und/oder -äthern, welche mit zyklischen Estern gemischt werden. Beispielsweise wird ϵ -Caprolacton als zyklisches Ester verwendet, wobei die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Polymermischungen ungenügend sind.

In der GB 2 152 944 sowie den beiden japanischen Patentanmeldungen JP 59-86621 sowie JP 60-188402 wird die Umsetzung von Celluloseacetat mit zyklischen Estern wie Caprolacton beschrieben, wobei zum Mischen der beiden Komponenten für die Reaktion
5 das Reaktionsgemisch in Xylol als Lösungs- bzw. Plastifizierungsmittel gelöst wird. Bei den beiden japanischen Patentanmeldungen werden zusätzlich Weichmacher, wie Diethylphthalat oder Dimethylphthalat dem Reaktionsgemisch zugemengt.

In der EP 0 635 649 wird vorgeschlagen, dem Celluloseacetat zunächst einen Weichmacher zuzusetzen. Dadurch soll die notwendige Menge an Lacton verringert werden, womit eine Kostensenkung verbunden ist. Bei diesen zusätzlichen Weichmachern handelt es sich um Alkoholderivate. Je nach Mischverhältnis dieses Alkoholderivates und des Lactones lassen sich die Eigenschaften des
10 plastifizierten Celluloseacetates einstellen.
15

In der Praxis hat es sich nun aber gezeigt, dass die Plastifizierung von Cellulosederivaten oder generell Polyhydroxypolymeren, wie insbesondere von Polyhydroxyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymeren, Polyvinylalkohol-
20 acetal oder Polyhydroxyether bzw. Derivaten davon durch Zusetzen von Plastifizierungsmitteln wie auch die Verwendung von Lösungsmitteln und dergleichen, unerwünscht ist, da diese Weichmacher, Lösungsmittel und dergleichen im herzustellenden Polymeren verbleiben. Beispielsweise sind in Lebensmittelfolien monomere Anteile bzw. Spuren an nicht entferntem Lösungsmittel unzulässig, da diese niedermolekularen Anteile langsam aus der Folie
25 diffundieren können, womit die Lebensmitteltauglichkeit in Frage gestellt ist.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polymere bzw. Reaktionsprodukte mindestens aus Polyhydroxypolymeren bzw. Polyhydroxypolymer-Derivaten, wie insbesondere aus Polysacchariden oder deren Derivaten und Lactonen oder gegebenenfalls weiteren Reaktionspartnern vorzuschlagen bzw. herzustellen, welche die eingangs erwähnten Nachteile nicht aufweisen.

Erfindungsgemäss wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Polymers auf Basis Polyhydroxypolymer oder Polyhydroxypolymer-Derivat gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 oder 2 vorgeschlagen sowie ein entsprechendes Polymer auf Basis Polyhydroxypolymer-Derivate gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 21.

Beim Polyhydroxypolymeren gemäss der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Polyhydroxyacetal wie Polysaccharid, um Polyvinylalkohol, wie beispielsweise ein Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymer, um Polyvinylalkoholacetal oder ein Polyhydroxyether wie Polyglyzerin, Polyerythritol, Polypentaerythritol, Polysorbitol, Polymannitol, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Poly 1,3-propandiol usw.

Erfindungsgemäss wird nun vorgeschlagen, dass die Reaktion zwischen dem Polyhydroxypolymer bzw. dem Polyhydroxypolymer-Derivat und dem Lacton und/oder gegebenenfalls dem weiteren Reaktionspartner, wie einem Lactam oder einer ausgewählten Carbonsäure, wie beispielsweise Ameisensäure, kontinuierlich in der homogenen Phase erfolgt, und zwar beispielsweise in einem Extruder oder Knetter, in welchem einerseits infolge der engen Durchmischung die Diffusionswege zwischen den Reaktionspartnern im Gegensatz zu beispielsweise Batch- oder Topfreaktionen sehr kurz sind. Zudem können aufgrund dieser sehr kurzen Diffusions-

wege relativ kurze Verweilzeiten bzw. Reaktionszeiten gewählt werden, womit die Kettenlänge des Polymeren praktisch unverändert bleibt, d.h. es findet kein Abbau des Polyhydroxypolymer-Derivates statt.

5 Im weiteren ist es vorteilhaft, beim Mischen und Reagieren der Polyhydroxypolymeren mit einem Lacton, einem Lactam oder einer ausgewählten Carbonsäure einen Extruder oder Knetter zu verwenden, da damit ein weitgehendst homogenes Mischen der Reaktionspartner ermöglicht wird. Polyhydroxypolymeren sind eher hydrophil, währenddem beispielsweise Lactone eher hydrophob sind, womit die Mischung dann zweiphasig ist, falls nicht hohe Scherbedingungen eines Extruders oder Kneters zur Anwendung gelangen. Die hohen Scherbedingungen ergeben sich durch die Geometrie der Bohrung und der Schnecke bzw. Schnecken im Extruder oder Knetter wie auch durch den hohen Druck, welcher entlang der Schnecke im Extruder aufgebaut wird.

Der Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt insbesondere darin, dass das Quasi-Lösungsmittel bzw. der Weichmacher in der homogenen Phase gleichzeitig die Reaktionspartner zum Polyhydroxypolymer bzw. dem Derivat davon sind und bei der Umsetzung weitgehendst, vorzugsweise vollständig in das Polyhydroxypolymer eingebaut werden. Somit erübrigt sich in der Regel eine weitere Aufarbeitung des erfindungsgemäss erzeugten Polyhydroxypolymer-Derivates. Allfällig infolge der Veresterungsreaktion entstehendes Wasser oder gegebenenfalls Restwasser innerhalb des Polyhydroxypolymeren kann im Extruder entlang der Schnecke oder gegebenenfalls vor dem Ausstossen des Materials durch Entlüften entfernt werden, insbesondere auch, um das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion zu einem höheren Veresterungsgrad zu verschieben. Die hergestellten Reaktionsproduk-

te sind thermoplastisch verarbeitbar, ohne dass das Zusetzen weiterer Weichmacher notwendig ist. Weitere Vorteile sind die folgenden:

Im Extraktionsprüftest für Lebensmittelverpackungen werden keine wasserlöslichen oder speiseöllöslichen Nebenprodukte abgegeben. Diesbezüglich verwiesen sei auf gängige, für Lebensmit-
5 teltauglichkeit verwendete Testverfahren.

Die mechanischen Eigenschaften beispielsweise von Folien, Filmen, Fasern, hergestellt gemäss beschriebenen Extrusionsprozessen zeigen nützliche bzw. gute mechanische Eigenschaften, wie
10 beispielsweise:

Einfacher Zugversuch:

- Modul über 300 MPa
- Spannung bei Bruch (Druckfestigkeit) über 20 Mpa
- 15 - Dehnung bei Bruch über 10 %

Bekanntlich gibt es eine grosse Zahl von Polyhydroxypolymeren, wie Polysaccharide oder Polyvinylalkohole, wie insbesondere kostengünstige, partiell hydrolisierte Polyvinylacetate, welche wasserlöslich sind. Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymere
20 beispielsweise sind zu hygroskopisch und verlieren durch Wasseraufnahme die Barriereigenschaften, falls verwendet als Folienmaterialien. Durch Umsetzen derartig partiell hydrolisierter Polyvinylalkohole bzw. des erwähnten Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymeren mit Caprolacton kann dem entgegengerichtet
25 wirkt werden. Das gleiche gilt selbstverständlich auch für Polyvinylalkoholacetate. Polyglyzerin ist preiswert, aber zu hy-

groskopisch. Durch Umsetzung mit Caprolacton kann dem entgegen-
gewirkt werden.

Als geeignete Polysaccharide bzw. Polysaccharidderivate, stell-
vertretend genannt für Polyhydroxypolymer-Derivate, haben sich
5 insbesondere die folgenden Materialien erwiesen:

Gummis: Arabicum = Acacia gum, Tragacanth, Carragenan, Furcel-
laran, Ghatti, Guar, Locust Bohne, Psyllium, Quince, Tamarind-
Karaya-Gummi;

Pflanzenextrakte: Agar = extract Gelidium sp., Alginate =
10 Blockcopolymer aus beta-D-Mannuronsäure und alfa-L-Guluronsäu-
re, Arabinogalactan, Pectin;

Fermentationsprodukte: Dextran, Xanthan, Curdlan, Scleroglucan;

Bakterienextrakte: Hefeglucan, Pullulan, Zanflo-10, Zanflo-21:
Reg. Mark Kelco Division, Merck & Co., Inc., PS-7: Azotobacter
15 indicus, Bacterium-Alginat: Azotobacter vinelandii,

sowie weiter Stärken wie Corn, Tapioka, Kartoffel, Weizen, Reis
etc.;

Cellulosen und Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose,
Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose,
20 Hydroxypropylmethylcellulose, sowie weiter Methylether des
Pectins, Hydroxypropylalginat;

modifizierte Stärken;

Schalentier-Extrakte, Chitin und Chitosan.

Die oben angeführte Liste ist keinesfalls abschliessend, und
25 auch weitere Derivate der oben angeführten Polysaccharide sind

geeignet, gemäss der vorliegenden Erfindung mit Lactonen, Lactamen und/oder geeigneten Carbonsäuren umgesetzt zu werden. Insbesondere geeignet sind die folgenden Derivate:

Formiate, Acetate, Butyrate, Propionate bzw. generell Ester,
5 Äther, Alkyläther wie beispielsweise Ethylcellulose, Methylcellulose etc. und Carboxymethyl-
derivate wie Hydroxyalkyläther, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose. Wesentlich ist, dass das oder die Derivate in Lactonen löslich sind.

10 Bekanntlich gibt es eine grosse Zahl von Polysacchariden, welche bereits in grossen Mengen in Verkehr sind bzw. verwendet werden. Als Beispiele hierzu seien die folgenden erwähnt, welche in grösseren Mengen industriell genutzt werden:

Maisstärke, Kartoffelstärke, Maiszucker, Agar, Arabic gum, Gu-
15 ar, Pektin, Carboxymethylcellulose sowie Xanthan, um nur einige Beispiele zu nennen.

Als vorzugsweise geeignete Polysaccharidderivate haben sich insbesondere Polysaccharidacetat (-diacetat), -formiat, -butyrat und -propionat, wie beispielsweise Celluloseace-
20 tat(diacetat), -formiat und butyrat erwiesen, wobei der Substitutionsgrad mindestens ca. 1,5 betragen soll, jedoch nicht höher sein soll als ca. 2,6. Als Lactone oder weitere Reaktionspartner sind insbesondere geeignet Caprolacton, Dilactid sowie Diglicidyllacton (2-Glykolsäure), entsprechende Lactame, wie
25 beispielsweise Caprolactam oder Carbonsäuren, wie insbesondere Ameisensäure.

Das Polysaccharid, wiederum stellvertretend genannt für ein Polyhydroxypolymer, bzw. das Derivat davon, beispielsweise 1, 3

Polyglucan, Celluloseformiat, Chitinformiat oder Stärkeformiat wird vorzugsweise zunächst mit dem Lacton, wie beispielsweise Caprolacton, bei Raumtemperatur vorgemischt und anschliessend in einen Extruder bzw. Knetter eingegeben, wo die beiden Reaktionspartner aufgeschmolzen werden. Beim Treiben der Schmelze durch den Extruder erfolgt die Reaktion zwischen dem Polysaccharidderivat und dem Lacton, wobei allfällig im Reaktionsgemisch enthaltene Monomere, wie insbesondere nicht reagiertes Lacton sowie entstandene, niedermolekulare Reaktionsprodukte und überschüssiges Wasser, durch Entgasen entfernt werden können. Dies aufgrund der oben angeführten bevorzugten Ausführung, dass im schlussendlich hergestellten Polymeren bzw. Reaktionsprodukt vorzugsweise möglichst wenig oder gar keine Monomere enthalten sind, welche aus dem Polymeren diffundieren können.

Als Katalysatoren für die Durchführung der vorgeschlagenen Reaktion haben sich insbesondere Alkoxyate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie auch der seltenen Erden erwiesen. Geeignet sind aber auch Alkoxyate von Metallen der Gruppe IV, wie insbesondere Titanalkoxyate, welche Titanverbindungen aus dem Stand der Technik, wie beispielsweise der GB 2 152 944 und EP 636 649, bekannt sind.

Als besonders geeignet erwiesen haben sich Primär-, Sekundär- und Tertiärbutyrat sowie Isopropylat-Verbindungen der genannten Elemente. Zu erwähnen sei beispielsweise Yttriumoxid-Isopropylat, Aluminium-Isopropylat, Tetrabutyl-orthotitanat sowie Kalium-tertiärbutylat. Als ebenfalls geeignet erwiesen hat sich Triethanolamintitanat (TEAT). Die vorab erfindungsgemäss vorgeschlagenen Katalysatoren eignen sich grundsätzlich generell für die Umsetzung von Polyhydroxypolymeren bzw. Derivaten davon mit Lactonen.

Grundsätzlich ist bei der Durchführung der Reaktion und der Herstellung der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Polymere vorzugsweise zu beachten, falls die Produkte im Kontakt mit Lebensmitteln, Pharmazeutika oder kosmetischen Produkten verwendet werden:

1. dass im Reaktionsprodukt vorzugsweise im wesentlichen nur hochpolymere Substanzen enthalten sind, d.h. keine kleinen Moleküle, die herausdiffundieren können. Dies aufgrund der Forderung beispielsweise nach Lebensmitteltauglichkeit, wie auch aufgrund der Forderung nach guten mechanischen Eigenschaften;
2. dass die Reaktion in einem Extruder ausgeführt wird, wodurch es möglich wird, alle niedermolekularen Stoffe wenigstens weitgehendst entfernen zu können. Dabei ist insbesondere beim Einsatz des Katalysators darauf zu achten, dass die dabei freiwerdenden Alkohole durch Entgasung entfernt werden können.
3. Die Kettenlänge soll sich vorzugsweise nicht verändern. Mit anderen Worten muss bei der Reaktionsführung darauf geachtet werden, dass das Polyhydroxypolymer-Derivat nicht abgebaut wird. Wiederum kann dies durch die Wahl beispielsweise der Extrusionsreaktion erreicht werden, da, wie oben erwähnt, im Extruder sehr kurze Diffusionswege zwischen den Reaktionspartnern vorliegen. Dies im Gegensatz zu Batch-Reaktoren bzw. sogenannten "Topfreaktoren". Bei einer Batch-Reaktion ist die Reaktionszeit in der Regel zu lange, womit die Gefahr des Abbaus der Grundstruktur des Polyhydroxypolymeres bzw. des Polyhydroxypolymer-Derivates besteht.

Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Polymere können auch erhalten werden, indem das oder die Polyhydroxypolymere bzw. Polyhydroxypolymer-Derivate vor oder beim Umsetzen mit den Lactonen, Lactamen oder geeigneten Carbonsäuren mit mindestens einem weiteren biologisch abbaubaren Polymeren bzw. Polyhydroxypolymer oder Derivaten davon gemischt wird (werden), wie beispielsweise Stärke, ein Stärkederivat, wie beispielsweise Stärkeacetat, Chitin und/oder Cellulose.

10 Weiter ist es auch möglich, das auf Basis eines Polyhydroxypolymer-Derivates hergestellte, erfindungsgemässe, vorzugsweise biologisch abbaubare Polymer als Blendkomponente mit weiteren Polymeren zu verwenden, wie beispielsweise thermoplastisch verarbeitbare Stärke oder Polylactiden oder anderen aliphatischen Polyestern. Bei der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke handelt es sich um eine Stärke, welche aus nativer Stärke hergestellt wird, unter Verwendung eines geeigneten Plastifizier- oder Quellmittels, wobei bei Umsetzen in der Schmelze der nativen Stärke mit dem Plastifizier- oder Quellmittel die Feuchtigkeit auf unter 5 Gew.%, vorzugsweise auf unter 1 Gew.% reduziert wird. Geeignete Plastifizier- oder Quellmittel sind insbesondere Glycerin, Sorbitol oder vorzugsweise wiederum die eingangs erwähnten Lactone oder Lactame, wie insbesondere ϵ -Caprolacton, ϵ -Caprolactam und daraus hergestellte Polymere, wie beispielsweise Polycaprolacton.

15
20
25

Die Erfindung wird nun anschliessend anhand der beigefügten Beispiele sowie dem Erfassen von experimentellen Daten näher erläutert.

Versuche 1 bis 3:

Material:

Als Cellulosederivat wird Cellulosediacetat von Courtaulds Acetate, Typ FM5N, Ref. No. 33-18-2, F.S.E. 346 am Hochvakuum (0.2 mbar) während 3d bei 70°C getrocknet. Der D.S. beträgt 2.45
5 (1H-NMR bei 80°C in d₆-DMSO).

Reaktionsführung:

30 g (146 mmol) des Cellulosediacetates werden bei Raumtemperatur (RT) mit 15 g (132 mmol) Caprolacton (CA) vorgemischt und bei 160°C und 30 U/Min. in einen Kammerknetter gegeben. Nach einer
10 Aufschmelzzeit von 10 Min. werden 500 mg (1,47 mmol) Ti(O-nButyl)₄ während 1 Min. zugegeben. Dem Reaktionsgemisch werden nach einer bestimmten Zeit (Tabelle 1) Proben entnommen. Um den gebundenen CL-Anteil an der Cellulose zu bestimmen, werden die Proben mit Toluol gewaschen: 1 g Probe wird in 10 g To-
15 luol suspendiert und bei 40 - 50°C während 60 Min. gerührt, die abgekühlte Suspension wird zentrifugiert und dekantiert. Mit dem festen Rückstand wird dieses Vorgehen noch dreimal wiederholt. Der Überstand enthält laut 1H-NMR nur Polycaprolacton (PCL).

20 Versuche 4 bis 6:

Im Gegensatz zu den Versuchen 1 bis 3, wo das Verhältnis zwischen CA und CL 2:1 beträgt, wird in den Versuchen 4 bis 6 das Verhältnis 1:1 gewählt. Wiederum sind die ermittelten Werte an Umsatz sowie freiem CL in Tabelle 1 zusammengefasst.

25 Versuche 7 bis 9:

Im Gegensatz zu den Versuchen 1 bis 6 wurde in den Versuchen 7 bis 9 AL(O-iPro)₃, d.h. Aluminium-isopropylat als Katalysator

verwendet. Als erste Konsequenz kann beobachtet werden, dass im Gegensatz zur Verwendung von Titaniumalkoxyolat, wo sich eine Verfärbung der Schmelze einstellte, bei der Verwendung des Aluminium-isopropylates keine gelbe Verfärbung der Proben ein-
 5 stellt. Zudem ergibt sich eine bessere katalytische Aktivität, was wiederum aus den in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnissen herauslesbar ist.

Tabelle 1 Versuche im Kammerknetzer

Versuch ^{a)}	Katalysator	Zeit (min)	umges. CL (%) ^{b)}	freies CL (%) ^{b)}	Umsatz (%) ^{c)}
1	Ti(O-nBu) ₄	20	15.4	24.1	39.0
2	Ti(O-nBu) ₄	40	22.6	27.0	46.0
3	Ti(O-nBu) ₄	80	33.2	7.9	80.7
4	Ti(O-nBu) ₄	30	24.4	27.0	47.4
5	Ti(O-nBu) ₄	60	33.1	16.1	67.3
6	Ti(O-nBu) ₄	120	37.3	11.3	77.0
7	Al(O-iPro) ₃	15	32.5	9.7	77.1
8	Al(O-iPro) ₃	30	32.7	8.6	79.1
9	Al(O-iPro) ₃	60	42.3	8.0	84.1

- 10 a) Versuche 1 - 3: CA (30 g), CL (15 g), Kat. (0.5 g)
 Versuche 4 - 6: CA (25 g), CL (25 g), Kat. (0.5 g)
 Versuche 5 - 9: CA (30 g), CL (20 g), Kat. (0.5 g)

b) Gewichtsanteile CL, die in der Probe mit ¹H-NMR gefunden wurden

15 c) Umsatz = CL reagiert / (CL reagiert + CL unreagiert)

Versuche 10 bis 16:

Da eine Temperaturerhöhung im Kammerknetter über die angegebenen 160°C nicht möglich ist, werden weitere Versuche 10 bis 16 in einem Einwellenextruder durchgeführt. Zu diesem Zweck wird eine 5 Vormischung aus CA, CL und Katalysator in einem Knetter bei 160°C hergestellt und danach bei höherer Temperatur im Einwellenextruder extrudiert. Die Ergebnisse sowie die im Extruder eingestellte Temperatur sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Versuch	Temp. (°C)	Katalysator	Zeit (min)	umges. CL (%)	freies CL (%)	Umsatz (%)
10	200	-	5	5.4	29.3	15.1
11	220	-	5	4.3	27.0	13.7
12	200	Al(O-iPro) ₃	5	9.9	24.4	28.9
13	200	Al(O-iPro) ₃	5	9.8	24.1	28.9
14	220	Al(O-iPro) ₃	5	15.4	19.3	41.9
15	200	Al(O-iPro) ₃	15	15.9	15.6	50.5
16	220	Al(O-iPro) ₃	15	19.0	11.7	56.1

10

Mechanische Eigenschaften:

Die im Einwellen-Extruder hergestellten Proben wurden direkt gemessen, und die Werte der mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

Ver- such	freies CL (%)	umges. CL (%)	Elastizi- tätsmodul (Mpa)	Spannung bei Bruch (Mpa)	Dehnung bei maximaler Be- lastung (%)	Maximale Deh- nung (bei Bruch) (%)
10	29.3	5.4	181	11	22	22.5
11	27	4	156	12	30	31.5
12	24.4	9.9	172	13	45	67
13	24.1	9.8	205	20	155	162
14	19.3	15.4	196	19	140	141
15	15.6	15.9	280	35	177	178
16	11.7	19	311	37	200	200

Aus den beigefügten Figuren 1 und 2 ist die gute Korrelation
 5 zwischen unreaktiertem Caprolacton und den mechanischen Eigen-
 schaften deutlich zu sehen. Die Güte der mechanischen Eigen-
 schaften nimmt mit zunehmendem freiem Caprolacton in den Proben
 ab.

Bestimmung des Erweichungspunktes:

10 Der Erweichungspunkt (EP) von Materialien, wie insbesondere von
 Polymeren, ist ein wichtiges Kriterium, um die Einsatzbreite
 unter Praxis- bzw. Umweltbedingungen zu definieren. Diesbezüg-
 lich wurden die Erweichungspunkte von den gängigen Polymeren
 (LDPE, HDPE) von einem biologisch abbaubaren Polymeren, d.h.
 15 von Polycaprolacton, untersucht und mit den Erweichungspunkten
 der Celluloseacetat-Derivate aus Tabelle 2, Versuche 15 und 16,
 verglichen. Die entsprechenden gemessenen Werte sind in der
 nachfolgenden Tabelle 4 wiedergegeben:

Tabelle 4: Wärmestandfestigkeit von PCL, LDPE, HDPE und CA-Derivaten:

Verbindung	Erweichungspunkt-Beginn (therm. Formbeständigkeit) (°C)	Erweichungspunkt-Ende (°C)
PCL	60	78
LDPE	100	120
HDPE	130	150
Versuch 15	130	175
Versuch 16	130	175

Damit ein Polymer als Verpackungsmaterial geeignet ist, muss dieses eine gute Wärmeformbeständigkeit aufweisen. Dabei gilt als Minimalforderung, dass die Wärmestandfestigkeit $> 100^{\circ}\text{C}$ ist, d.h. entsprechend dem Wert für LDPE. Die beispielsweise gemäss der EP 636 649 hergestellten plastifizierten Celluloseacetate weisen eine Wärmestandfestigkeit auf, welche unter 100°C liegt, was auf die Verwendung des Weichmachers zurückzuführen ist. Schlussendlich ergibt sich aus Tabelle 4, dass beispielsweise reines PCL aufgrund seiner schlechten Wärmestandfestigkeit kein geeignetes Material ist.

Weitere Versuche in gleichlaufenden, selbstreinigenden Zweiwel- len-Extrudern haben ergeben, dass die Reaktionszeit weiter reduziert werden kann. Vergleichsversuche haben beispielsweise ergeben, dass eine Reaktionszeit in einem Kammerknetzer von 60 Min. zunächst bei Durchführung derselben Reaktion in einem Einwellen-Extruder auf 20 Min. reduziert werden kann. Bei der Verwendung eines gleichlaufenden, selbstreinigenden Zweiwel- len-Extruders kann die Verweilzeit bzw. Reaktionszeit weiter auf

ca. 7 Min. reduziert werden, was betreffend der obgenannten Forderung auf eine möglichst gleichbleibende Molekülmasse entgegenkommt, indem die Reaktionszeit sehr kurz ist. Damit ist eine weitere Optimierung der beispielsweise in den Versuchen 10 bis 16 hergestellten Celluloseacetat-Derivaten bzw. -Copolymeren möglich.

Versuche 17 bis 24:

Verwendung eines weiteren biologisch abbaubaren Polymeren nebst Celluloseacetat:

10 Reaktionsführung: Eine Vormischung aus Celluloseacetat (CA) mit einem Substitutionsgrad (DS) von 1,8 resp. 2,45, Stärkeacetat (SA) mit einem Substitutionsgrad (DS) von 1,4 und/oder Stärke (Amylose) und/oder Cellulose sowie Caprolacton (CL) werden in unterschiedlichen Verhältnissen, wie in Tabelle 5 aufgelistet, 15 im Kammerknetter bei 160°C und 30 U/Min. während 5 Min. aufgeschmolzen. Danach werden 300 mg Aluminium-Isopropylat zuge-mischt und weitere 10 Min. geknetet. Die so erhaltenen Vormi-schungen werden dann bei 220°C und bei 100 U/Min. in einem Zweiwellen-Rücklaufextruder während 15 Min. behandelt.

Tab. 5: Vormischungen der Versuche 17 bis 24; die Zahlenangaben sind alle in Gramm

No.	CA DS = 1,8	SA	Amylose	Cellulose	CL
17	13,3	6,7	-	-	10
18	10	10	-	-	10
19	6,7	13,3	-	-	10
20	10	-	10	-	10
21	10			10	10
	DS = 2,45				
22	13,3	6,7	-	-	10
23	10	10	-	-	10
24	6,7	13,3	-	-	10

Mechanische Eigenschaften: Von den in den Versuchen 17 bis 24 erhaltenen Reaktionsprodukten wurden diverse mechanische Eigenschaften gemessen, welche in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengefasst sind.

Tab. 6: Die Umsätze und mechanischen Eigenschaften

No.	Umsatz	Elastizitätsmodul Mpa	Dehnung bei max. Belastung in %	Dehnung bei Bruch in %	Spannung bei Bruch Mpa
17	76,3	867	9,8	25,2	33,1
18	76,2	825	9,1	18,5	30,8
19	80,7	864	8,1	10,6	28,6
20	92,5	941	6,4	6,7	28
21	82,6	1400	5,1	5,1	29,5
22	72,0	806	8,6	20,6	32,3
23	72,6	775	7	7,1	29,1
24	71,7	834	6,6	6,6	33,1

Versuche 25 - 32:

Material: Cellulose, Chitin und Stärke

Die Ausgangsverbindungen, d.h. Derivate der oben angeführten
5 drei Materialien, wie Celluloseformiat, Chitinformiat und Stär-
keformiat, wurden nach einer leicht veränderten Vorschrift von
Heinze et al. (Liebert T., Klemm D., Heinze T., J. Mat. Sci.
Pure Appl. Chem., A33(5), 1996, 613 - 626) hergestellt.

10 **Celluloseformiat:** 1.0 g trockene Cellulose wurde bei Raumtempe-
ratur mit 30 ml Ameisensäure versetzt. Tropfenweise gab man 2.7
ml Phosphoroxychlorid dazu. Nach 6 h leerte man die viskose Lö-
sung auf 200 ml Diethylether. Der Niederschlag wurde filtriert
und dreimal mit jeweils 100 ml Aceton gut gewaschen. Im Extruder
15 wurden überschüssiges Wasser und Ameisensäure durch Unter-
druck abgezogen.

Chitinformiat: analog zur Herstellung von Celluloseformiat.

Stärkeformiat: 1.0 g trockene Kartoffelstärke wurde in 30 ml
Ameisensäure bei Raumtemperatur gelöst. Danach gab man 10 ml
Essigsäureanhydrid zu und liess während zwei Tagen nachrühren.
20 Die Lösung wurde auf 200 ml Diethylether geleert. Der Nieder-
schlag wurde dreimal mit 100 ml kaltem Aceton gewaschen.

Reaktionsführung:

1. Herstellung der Vormischungen aus Celluloseformiat, Chitin-
formiat und Stärkeformiat mit Caprolacton und Katalysator:

25 **Versuch 25:**

30 g Celluloseformiat wurden bei Raumtemperatur mit 22 g Caprolacton (CL) und 500 mg Triethanolamintitanat (TEAT) vorgemischt und im Kammerknetzer bei 160°C während 15 min. aufgeschmolzen.

Versuch 26

- 5 Analog Versuch 25, jedoch mit Chitinformiat.

Versuch 27:

Analog Versuch 25, jedoch mit Stärkeformiat.

In den weiteren Versuchen wurde die CL-Menge und die Katalysatormenge variiert.

- 10 2. Umsetzung der hergestellten Vormischung unter 1. in einem Zweiwellen-Gleichlaufextruder:

Versuch 28:

4 - 5 g der Vormischung wurde bei 200°C während 15 min. extrudiert.

- 15 Versuch 29:

Analog Versuch 28, jedoch bei 220°C.

3. Umsetzung von Celluloseformiat, Chitinformiat und Stärkeformiat mit CL und Katalysator in einem gleichläufigen Zweiwellenextruder (ZSK-30, W+P)

- 20 Versuch 30:

Temperaturprofil der ZSK-30:

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	Adapter	Düse
Temperatur	120		140		140		120		100	100

Celluloseformiat (Dosierrate 2 kg/h) wurde als Pulver in den wassergekühlten Einzug dosiert. In Zone 2 wurde ein Gemisch aus CL und TEAT (2 Teile: 0.035 Teile) mit einer Dosierrate von 1.5 kg/h zugespritzt. In Zone 6 wurde ein Vakuum von 300 mbar angelegt. Der austretende Strang wurde luftgekühlt und granuliert.

Versuch 31:

Temperaturprofil der ZSK-30:

Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	Adapter	Düse
Temperatur	200		200		200		200		230	230

10 Die Vormischung, die im Versuch 30 hergestellt wurde, wurde bei einer Dosierrate von 2 kg/h erneut extrudiert. Die Aufenthaltszeit im Extruder beträgt ca. 5 min.

Versuch 32:

Bei weiteren Versuchen wurde entweder Chitinformiat oder Stär-
 15 keformiat verwendet. Bei weiteren Versuchen wurde der Caprolacton- und der Katalysatoranteil verändert. Bei weiteren Versuchen wurde die Reaktionstemperatur verändert. Bei weiteren Versuchen wurde die Anzahl der Durchgänge erhöht.

20 **Messung von mechanischen Eigenschaften von Folien, hergestellt aus den oben angeführten, erfindungsgemässen Polymeren und mittels bekannten Extrusionsprozessen:**

- Einfacher Zugversuch: Modul über 300 Mpa
- Spannung bei Bruch (Druckfestigkeit) über 20 Mpa

- Dehnung bei Bruch über 10 %.

Weitere Beispiele für die Beurteilung diverser Katalysatoren:

Reaktionsführung: Eine Vormischung aus 20 g Celluloseacetat mit einem Substitutionsgrad von 2,45 und 20 g Caprolacton werden im
5 Kammerknetzer bei 160°C und 30 U/Min. während 15 Min. aufgeschmolzen. Danach gibt man zu 5 g Portionen dieser Vormischung 50 mg Katalysator hinzu, worauf die weitere Behandlung bei 220°C und 100 U/Min. in einem Zweiwellen-Rücklaufextruder während 5 bis 30 Min. erfolgt.

10 Folgende Katalysatoren wurden untersucht:

1. Aluminium-Isopropylat = Al
2. Kalium-tert. Butylat = K
3. Titan-tetra Butylat = Ti
4. Neodymium(II/) Chlorid = Nd

15 In Tabelle 7 sind sowohl die Umsätze wie auch ausgewählte mechanische Eigenschaften zusammengefasst.

Tab. 7:

Kat.	Zeit (min.)	Umsatz (%)	Modulus (MPa)	Max. Dehnung (%)	Max. Spann. (Mpa)
-	5	38,3	-		
-	15	73,5	-		
-	30	100	825	61,5	57
Al	5	76,4			
Al	15	85,7			
Al	30	100	1000	47,7	42,5
K	5	42,7			
K	15	58,4			
K	30	78,5	925	60,2	37,7
Ti	5	93,1			
Ti	15	100			
Ti	30	100	920	26,1	27,5
Nd	5	78,6			
Nd	15	88,5			
Nd	30	92,6	654	38,3	24,7

Beispiel von Verfahrensparametern der Reaktionsextrusion von Cellulosediacetat mit Lactonen

Nachfolgend beschrieben wird ein praktisches Beispiel unter Betriebsbedingungen bei der Reaktionsextrusion in einem Zweiwellenextruder von Cellulosederivaten mit Lactonen zu Weichmacher- und Lösungsmittel-freien, biologisch abbaubaren Werkstoffen. Die für die Reaktionsextrusion verwendeten Zweischneckenextruder sind gleichlaufende Doppelschneckenextruder mit dicht ineinandergreifendem Schneckenprofil und besitzen einzeln temperierbare Knetzonen (beispielsweise Typ Werner & Pfleiderer ZSK).

Für die Reaktions-Extrusion werden Doppelschneckenextruder mit acht Kammern bzw. Zonen verwendet, die ggf. auf 10 bis 12 Zonen erweitert werden können und folgenden Aufbau besitzen:

15	Extruderbauart:	gleichlaufender Zweischneckenextruder
	Schneckenlänge = Prozesslänge	= 32 - 40 L/D
	Schneckendurchmesser D	= 45 mm
	Schneckendrehzahl	= 230 U/Min.
	Durchsatz	= 50 - 65 kg/h
20	Düse, Durchmesser	= 3 mm
	Düse, Anzahl	= 4 Stück

Folgende Betriebsbedingungen herrschen in den einzelnen Kammern:

25	Einzugszone 1	Verdichten mit Entgasen vorgemischter Rohstoffe
	bis Zone 3	allmähliches Aufschmelzen des Gemisches aus Cellulosederivaten, Lactonen, Katalysatoren
	Zone 4	Entzug flüchtiger Nebenprodukte durch Entgasung mittels einer Vakuumanlage,

	Herstellung der wasserfreien Schmelze
Zonen 5 - 7	Reaktionskammern,
Übergangs-	Homogenisieren der Schmelze,
Kompressions-	Schlepp- und Druckströmung,
5 Reaktionszone	Druckaufbau,
Ausstoss-Zone 8	Abdampfen von weiteren flüchtigen Nebenprodukten und Strangextrusion (oder Spritzgiessen)

Ausserhalb der Extrusionsanlage: Abkühlen und Konditionieren
10 der Stärke, ggf. Aufnahme von 0,1 - 0,4 % Wasser als Weichmacher im Wasserbad, Stranggranulation und Absackung.

In der nachfolgenden Tabelle 8 sind beispielsweise Extrusions-
bedingungen zur Herstellung von thermoplastischen weichmacher-
freien Cellulosederivaten durch Umsetzung mit Lactonen ange-
15 führt.

Tab. 8:

Zone 1	Einzugszone Temp. 60°C Druck - bar Wassergehalt 0,1 - 0,4 %
Zone 2	Mischung und Plastifizierung Temp. 140°C Druck > 1 bar Wassergehalt 0,1 - 0,4 %
Zone 3	Plastifizierung und Homogenisierung Temp. 180°C Druck > 1 bar Wassergehalt 0,1 - 0,4 %
Zone 4	Entgasung, Entzug flüchtiger Nebenprodukte Temp. 160°C Druck Vakuum 0,7 bar Wassergehalt < 0,1 %
Zone 5	Reaktionszone Temp. 200°C Druck > 1 bar Wassergehalt < 0,1 %

Zone 6	Reaktionszone Temp. 200°C Druck > 1 bar Wassergehalt < 0,1 %
Zone 7	Reaktionszone und Ausstosszone Temp. 205 - 210°C Druck > 1 bar Wassergehalt < 0,1 %
Zone 8	Entgasung, Entzug flüchtiger Nebenprodukte Temp. 190°C Druck Vakuum 0,7 bar Wassergehalt < 0,1 %

Die vorab angeführten beispielsweise Extrusionsbedingungen sind selbstverständlich auch anwendbar bei der Reaktionsextrusion von Cellulosederivaten bzw. von anderen Polyhydroxypolymeren zusammen mit weiteren biologisch abbaubaren Polymeren, wie beispielsweise Cellulose, Stärke oder Stärkeacetat mit Lactonen, Lactamen oder geeigneten Carbonsäuren.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf die vorab beschriebenen Beispiele beschränkt, da diese Beispiele lediglich dazu dienen, die vorliegende Erfindung näher zu erläutern. Grundsätzlich ist es erfindungswesentlich, dass das Umsetzen von Polyhydroxypolymeren bzw. Derivaten davon und ggf. eines weiteren biologisch abbaubaren Polymeren mit Lactonen, Lactamen oder geeigneten Carbonsäuren kontinuierlich in einem Extruder erfolgt bzw., dass vorzugsweise eine sogenannte Extrusionsreaktion für die Umsetzung gewählt wird. Dabei können die bereits aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren, wie insbesondere die bekannten Titanium-Verbindungen verwendet werden, wie auch die in der vorliegenden Erfindung erstmals genannten Alkoxyate der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle sowie Erdmetalle, wie insbesondere der seltenen Erden.

Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Polymerblends auf Basis von Polyhydroxypolymer-Derivaten und ggf. weiteren biologisch abbaubaren Polymeren sowie Lactonen, Lactamen oder geeigneten Carbonsäuren bilden in der Regel klarsichtige bis ockerfarbige Filme und Folien. Sie sind weichmacherfrei und entsprechend den Vorschriften zum Verpacken von Lebensmitteln gemäss LMBG (Lebensmittel und Bedarfsgegenstände Gesetz). Sie sind in der Regel vollständig biologisch abbaubar und gemäss DIN 54900 kompostierbar.

10 Die Verarbeitungseigenschaften können durch Variation des melt flow index von (MFI g/10') 5 - 12 für die Herstellung von Blasfolien, Flachfolien, (MFI g/10') 2 - 9 für die Herstellung von Platten, Spritzgussprodukten und Blasformen von Flaschen, (MFI g/10') 20 - 30 zur Herstellung von Fasern verändert und angepasst werden (bei 190°C und 2,15 kg Last).

Anwendungen:

Durch die besonderen Eigenschaftskombinationen als kompostierbare Lebensmittelverpackung sind folgende Anwendungen bevorzugt: Ein- und Mehrschichtfolien sowie Verbundfolien aus dem erfindungsgemässen Polyhydroxypolymer-Derivat als Verpackung für Food-, aber auch für Non Food-Produkte, Fast Food Trays, Becher, Trinkhalme, Besteck, Becher und Folien für Milchprodukte, klarsichtige Deckel, Papierbeschichtungen und Lamine, Einwegartikel.

25 Im technischen Bereich werden folgende Anwendungen vorgeschlagen: Beutel und Säcke zum Sammeln von kompostierbaren Abfällen, Gartenartikel wie Pflanztöpfe, Kerzenhüllen, Fasern, Vliese, Windelfolie, Folien für Brieffenster, landwirtschaftliche Folien, pyrotechnische Erzeugnisse, Spielzeug.

In der kunststofferzeugenden Industrie ist das neue Polymer auf Basis Polysaccharidderivat als Blendkomponente zur Herstellung von biologisch abbaubaren Werkstoffen geeignet, als Phasenvermittler in Blends aus hydrophilen und hydrophoben Thermoplasten, insbesondere für Blends aus destruktuierter oder thermoplastischer Stärke mit synthetischen abbaubaren Polymeren.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Umsetzen mindestens eines Polyhydroxypolymeren bzw. Polyhydroxypolymer-Derivates mit mindestens einem Lacton, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einer weit-
5 gehendst homogenen Schmelze erfolgt.
2. Verfahren zum Umsetzen mindestens eines Polyhydroxypolymeren bzw. Polyhydroxypolymer-Derivates mit mindestens einem Lactam oder einer Carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, dass die
Umsetzung in einer weitgehendst homogenen Schmelze erfolgt.
- 10 3. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lacton bzw. die Lactone, das Lactam bzw. die Lactame und/oder die Carbonsäuren mit dem Hydroxypolymeren bzw. dem Derivat davon eine molekulardisperse
Mischung bildet.
- 15 4. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mittels Extrusionsreaktion erfolgt.
5. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyhydroxypolymer bzw. Derivat davon ausgewählt wird aus der nachfolgenden
20 Liste:

Polysaccharid, Polyole, Polyhydroxyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymer, Polyvinylalkoholacetal, Polyhydroxyether, einem Derivat der vorab genannten Polymere bzw. Copolymere
25 und/oder Mischungen davon.

6. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid bzw. Derivat mindestens eines der nachfolgenden Materialien ausgewählt wird:

Gummis: Arabicum = Acacia gum, Tragacanth, Carragenan, Furcellaran, Ghatti, Guar, Locust Bohne, Psyllium, Quince, Tamarind;

Pflanzenextrakte: Agar = extract Gelidium sp., Alginate = Blockcopolymer aus beta-D-Mannuoronsäure und alfa-L-Guluronsäure, Arabinogalactan, Pectin;

Fermentationsprodukte: Dextran, Xanthan, Curdlan, Scleroglucan;

10 Bakterienextrakte: Hefeglucan, Pullulan, Zanflo-10, Zanflo-21: Reg. Mark Kelco Division, Merck & Co., Inc., PS-7: Azotobacter indicus, acterium-Alginat: Azotobacter vinelandii,

sowie weiter Stärken wie Corn, Tapioka, Kartoffel, Weizen, Reis etc.;

15 Cellulose und Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, sowie weiter Methylether des Pectins, Hydroxypropylalginat;

modifizierte Stärken;

20 Schalentier-Extrakte, Chitin und Chitosan.

7. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Acetat, Diacetat, Formiat, Butyrat oder Propionat eines Polysaccharides mit Caprolacton, einem Di-lactid oder Diglycidylacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

8. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim mindestens einen Polyhydroxypolymeren bzw. Derivat davon um einen Polyhydroxyether handelt, wie Polyglyzerin, Polyerythritol, Polypentaerythritol, Polysorbitol, Polymannitol usw.
9. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim mindestens einen Polyhydroxypolymeren bzw. Derivat davon um einen Polyvinylalkohol, wie insbesondere um einen partiell hydrolisierten Polyvinylalkohol bzw. ein Derivat davon handelt.
10. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyhydroxypolymer bzw. das Derivat davon mit dem Lacton ggf. vorgemischt in einen Extruder oder Knetter eingegeben und aufgeschmolzen wird und anschließend die Schmelze entlang eines Extruders oder Kneters innig gemischt und ggf. wenigstens partiell entgast wird, um nicht reagiertes, niedrigmolekulares Lacton aus dem Reaktionsgemisch vor Ausgabe der Schmelze aus dem Extruder oder Knetter zu entfernen.
11. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyhydroxypolymer bzw. das Derivat zusammen mit mindestens einem weiteren biologisch abbaubaren Polymer mit dem mindestens einen Lacton umgesetzt wird.
12. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Cellulosederivat, ggf. ein weiteres biologisch abbaubares Polymer und das Lacton vorgemischt in einen Extruder eingegeben und aufgeschmolzen werden, worauf die Schmelze mit dem Katalysator versetzt wird und an-

schliessend die Schmelze im Extruder in einem Temperaturbereich von ca. 160 bis 230°C innig gemischt wird, wobei vor Austragen der Schmelze nicht reagiertes Lacton sowie durch Umsetzen des Katalysators entstehende Alkohole wenigstens partiell durch
5 Entgasen entfernt werden.

13. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Celluloseacetat bzw. -diacetat, -formiat oder -butyrat mit einem Substitutionsgrad zwischen 1,4 und ca. 2,6 ggf. zusammen mit dem weiteren biologisch abbaubaren Polymer im Verhältnis 1:1 bis 3:1 mit Caprolacton gemischt
10 wird und in einem Temperaturbereich von ca. 160°C bis ca. 230°C in einem Extruder, wie insbesondere einem gleichlaufenden, selbstreinigenden Zweiwellenextruder während ca. 5 bis 20 Min. in der Schmelze gemischt wird, und dass die Schmelze vor dem
15 Austragen entgast wird zum wenigstens teilweise Austragen von niedermolekularen Substanzen, wie nicht reagiertem Caprolacton sowie entstandenen Reaktionsprodukten beim Umsetzen des Katalysators.

14. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 13,
20 dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosederivat zusammen mit Stärke, Stärkeacetat und/oder Cellulose mit Caprolacton umgesetzt wird, wobei das Verhältnis Cellulosederivat zum weiteren biologisch abbaubaren Polymer von ca. 3:1 bis ca. 1:3 beträgt.

15. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
25 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Alkoxyolat der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle oder der seltenen Erden verwendet wird.

16. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyhydroxyppo-

lymer bzw. Derivat davon mit Caprolacton, einem Di-lactid oder Diglicidyllacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

17. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 bis 16, 5 dadurch gekennzeichnet, dass mindestens Celluloseacetat, -diacetat, -formiat oder -butyrat mit Caprolacton, einem Di-lactid oder Diglicidyllacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

18. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 17, 10 dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Tertiärbutylat, Sekundärbutylat, Primärbutylat oder ein Isopropylat verwendet wird.

19. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 18, 15 dadurch gekennzeichnet, dass Triethanolamin-titanat (TEAT) als Katalysator verwendet wird.

20. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 19, 20 dadurch gekennzeichnet, dass ein Yttrium-alkoxylat, ein Aluminium-alkoxylat, ein Kalium-alkoxylat und/oder ein Titanium-alkoxylat verwendet wird, insbesondere Yttriumoxid-isopropylat, Aluminium-isopropylat, Tetrabutyl-orthotitanat und/oder Kalium-tertiärbutyra als Katalysator verwendet wird..

21. Thermoplastische, vorzugsweise biologisch abbaubare Zusammensetzung auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus mindestens einem 25 Polyhydroxypolymer oder einem Derivat davon und mindestens einem Lacton, welches erhältlich ist durch Umsetzen des Reaktionsgemisches in einer homogenen Schmelze, wie vorzugsweise in

einem Extruder, welches Reaktionsprodukt vorzugsweise mindestens weitgehendst frei ist von niedermolekularen Substanzen.

22. Thermoplastische, vorzugsweise biologisch abbaubare Zusammensetzung auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-
5 Derivates, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus mindestens einem Polyhydroxypolymer oder einem Derivat davon und mindestens einem Lactam und/oder einer Carbonsäure, welches erhältlich ist durch Umsetzen des Reaktionsgemisches in einer homogenen Schmelze, wie vorzugsweise in einem Extruder, welches Reaktions-
10 produkt vorzugsweise mindestens weitgehendst frei ist von niedermolekularen Substanzen.

23. Thermoplastische Zusammensetzung, insbesondere nach Anspruch 21 oder 22, erhältlich durch Umsetzen eines Polyacetals, wie Polysaccharid, eines Polyvinylalkoholes, Polyvinylalkohol-
15 Polyvinylacetat-Copolymers, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymers, Polyvinylalkoholacetals oder eines Polyhydroxyethers wie Polyglyzerin, Polyerythritol, Polypentaerythritol, Polysorbitol, Polymannitol usw. und/oder von Mischungen davon mit Caprolacton im Verhältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung ei-
20 nes Katalysators, umfassend ein Alkoxylat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Titan.

24. Thermoplastische Zusammensetzung, insbesondere nach einem der Ansprüche 21 bis 23, erhältlich durch Umsetzen eines Polysaccharidacetates, -diacetates, -formiates, -butyrates und/oder
25 eines -propionates mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 bis ca. 2,6, ggf. zusammen mit einem weiteren biologisch abbaubaren Polymer, wie Stärke, Stärkeacetat, Chitin, Cellulose und/oder eines Cellulosederivates mit Caprolacton oder Caprolactam im

Verhältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung eines Katalysators, umfassend ein Alkoxyolat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Titan.

25. Thermoplastische Zusammensetzung, insbesondere nach einem
5 der Ansprüche 21 bis 23, erhältlich durch Umsetzen von Celluloseacetat, -diacetat, -formiat und/oder -butyrat mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 bis ca. 2,6, ggf. zusammen mit einem weiteren biologisch abbaubaren Polymer, wie Stärke, Stärkeacetat und/oder Cellulose mit Caprolacton oder Caprolactam im Ver-
10 hältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung eines Katalysators, umfassend ein Alkoxyolat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Titan.

26. Verwendung der nach einem der Verfahren nach den Ansprüchen
1 bis 20 hergestellten thermoplastischen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzungen auf Basis mindestens eines
15 Polyhydroxypolymer-Derivates zur Herstellung von Blasfolien, Flachfolien, Platten, Spritzgussprodukten, Flaschen sowie Fasern.

27. Verwendung der nach einem der Verfahren nach den Ansprüchen
20 1 bis 20 hergestellten thermoplastischen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzungen auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates als Blendkomponente zur Herstellung von biologisch abbaubaren Werkstoffen sowie als Phasenvermittler in Polymerblends aus hydrophilen und hydrophoben
25 Thermoplasten, insbesondere für Blends aus destruktuierter oder thermoplastischer Stärke mit synthetischen abbaubaren Polymeren.

28. Ein- oder Mehrschichtfolie sowie Verbundfolie, enthaltend mindestens eine Schicht, hergestellt aus einer thermoplasti-

schen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 25.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 16. April 1999 (16.04.99) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-28 durch; neue Ansprüche 1-27 ersetzt; alle
weiteren Ansprüche unverändert (7 Seiten)]

1. Verfahren zum Umsetzen mindestens eines Polyhydroxypolymeren bzw. Polyhydroxypolymer-Derivates mit mindestens einem Lacton, einem Lactam und/oder einer Carbonsäure, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mittels Extrusionsreaktion durch Anwendung hoher Scherbedingungen im Extruder oder Knetter in einer weitgehendst homogenen Schmelze erfolgt, wobei allfällig infolge Veresterungsreaktion entstehendes Wasser oder gegebenenfalls Restwasser, allfällig im Reaktionsgemisch enthaltene Monomere, niedermolekulare Reaktionsprodukte sowie insbesondere beim Einsatz eines Katalysators freiwerdende Alkohole durch Entgasung entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lacton bzw. die Lactone, das Lactam bzw. die Lactame und/oder die Carbonsäuren mit dem Hydroxypolymeren bzw. dem Derivat davon eine molekulardisperse Mischung bildet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyhydroxypolymer bzw. Derivat davon ausgewählt wird aus der nachfolgenden Liste:
- Polysaccharid, Polyole, Polyhydroxyacetal, Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymer, Polyvinylalkoholacetal, Polyhydroxyether, einem Derivat der vorab genannten Polymere bzw. Copolymere und/oder Mischungen davon.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharid bzw. Derivat mindestens eines der nachfolgenden Materialien ausgewählt wird:

Gummis: Arabicum = Acacia gum, Tragacanth, Carragenan, Furcellaran, Ghatti, Guar, Locust Bohne, Psyllium, Quince, Tamarind;

Pflanzenextrakte: Agar = extract Gelidium sp., Alginate = Blockcopolymer aus beta-D-Mannuronensäure und alfa-L-

5 Guluronsäure, Arabinogalactan, Pectin;

Fermentationsprodukte: Dextran, Xanthan, Curdlan, Scleroglucan;

Bakterienextrakte: Hefeglucan, Pullulan, Zanflo-10, Zanflo-21: Reg. Mark Kelco Division, Merck & Co., Inc., PS-7: Azotobacter indicus, acterium-Alginat: Azotobacter vinelandii,

10 sowie weiter Stärken wie Corn, Tapioka, Kartoffel, Weizen, Reis etc.;

Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, sowie weiter Methylether des Pectins, Hydroxy-
15 propylalginat;

modifizierte Stärken;

Schalentier-Extrakte, Chitin und Chitosan.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Acetat, Diacetat, Formiat, Butyrat oder Propionat eines Polysaccharides mit Caprolacton,
20 einem Di-lactid oder Diglycidylacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim mindestens einen Polyhydroxypolymeren bzw. Derivat davon um einen Polyhydroxyether handelt, wie
25

Polyglyzerin, Polyerithritol, Polypentaerithritol, Polysorbitol, Polymannitol usw.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim mindestens einen Polyhydroxypolymeren bzw. Derivat davon um einen Polyvinylalkohol, wie insbesondere um einen partiell hydrolisierten Polyvinylalkohol bzw. ein Derivat davon handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyhydroxypolymer bzw. das Derivat davon mit dem Lacton ggf. vorgemischt in einen Extruder oder Knetter eingegeben und aufgeschmolzen wird und anschliessend die Schmelze entlang eines Extruders oder Knetters innig gemischt und ggf. wenigstens partiell entgast wird, um nicht reagiertes, niedrigmolekulares Lacton aus dem Reaktionsgemisch vor Ausgabe der Schmelze aus dem Extruder oder Knetter zu entfernen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyhydroxypolymer bzw. das Derivat zusammen mit mindestens einem weiteren biologisch abbaubaren Polymer mit dem mindestens einen Lacton umgesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Cellulosederivat, ggf. ein weiteres biologisch abbaubares Polymer und das Lacton vorgemischt in einen Extruder eingegeben und aufgeschmolzen werden, worauf die Schmelze mit dem Katalysator versetzt wird und anschliessend die Schmelze im Extruder in einem Temperaturbereich von ca. 160 bis 230°C innig gemischt wird, wobei vor Austragen der Schmelze nicht reagiertes Lacton sowie durch Umsetzen des Katalysators entstehende Alkohole wenigstens partiell durch Entgasen entfernt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Celluloseacetat bzw. -diacetat, -formiat oder -butyrat mit einem Substitutionsgrad zwischen 1,4 und ca. 2,6 ggf. zusammen mit dem weiteren biologisch abbaubaren Polymer im Verhältnis 1:1 bis 3:1 mit Caprolacton gemischt wird und in einem Temperaturbereich von ca. 160°C bis ca. 230°C in einem Extruder, wie insbesondere einem gleichlaufenden, selbstreinigenden Zweiwellenextruder während ca. 5 bis 20 Min. in der Schmelze gemischt wird, und dass die Schmelze vor dem Austragen entgast wird zum wenigstens teilweise Austragen von niedermolekularen Substanzen, wie nicht reagiertem Caprolacton sowie entstandenen Reaktionsprodukten beim Umsetzen des Katalysators.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosederivat zusammen mit Stärke, Stärkeacetat und/oder Cellulose mit Caprolacton umgesetzt wird, wobei das Verhältnis Cellulosederivat zum weiteren biologisch abbaubaren Polymer von ca. 3:1 bis ca. 1:3 beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Alkoxyolat der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle oder der seltenen Erden verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Polyhydroxypolymer bzw. Derivat davon mit Caprolacton, einem Di-lactid oder Diglycidyllacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens Celluloseacetat,

-diacetat, -formiat oder -butyrat mit Caprolacton, einem Dilactid oder Diglicidylacton (2-Glykolsäure) mittels Extrusionsreaktion umgesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein Tertiärbutylat, Sekundärbutylat, Primärbutylat oder ein Isopropylat verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass Triethanolamin-titanat (TEAT) als Katalysator verwendet wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Yttrium-alkoxylat, ein Aluminium-alkoxylat, ein Kalium-alkoxylat und/oder ein Titanium-alkoxylat verwendet wird, insbesondere Yttriumoxid-isopropylat, Aluminium-isopropylat, Tetrabutyl-orthotitanat und/oder Kalium-tertiärbutyra als Katalysator verwendet wird.

19. Thermoplastische, vorzugsweise biologisch abbaubare Zusammensetzung auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus mindestens einem Polyhydroxypolymer oder einem Derivat davon und mindestens einem Lacton, welches erhältlich ist durch Umsetzen des Reaktionsgemisches in einer homogenen Schmelze, wie vorzugsweise in einem Extruder, welches Reaktionsprodukt mindestens weitgehendst frei ist von niedermolekularen Substanzen.

20. Thermoplastische, vorzugsweise biologisch abbaubare Zusammensetzung auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus mindestens einem Polyhydroxypolymer oder einem Derivat davon und mindestens einem Lactam und/oder einer Carbonsäure, welches erhältlich ist

durch Umsetzen des Reaktionsgemisches in einer homogenen Schmelze, wie vorzugsweise in einem Extruder, welches Reaktionsprodukt mindestens weitgehendst frei ist von niedermolekularen Substanzen.

5 21. Thermoplastische Zusammensetzung nach Anspruch 19 oder 20, erhältlich durch Umsetzen eines Polyacetals, wie Polysaccharid, eines Polyvinylalkoholes, Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymers, Polyvinylalkohol-Polyethylen-Copolymers, Polyvinylalkoholacetals oder eines Polyhydroxyethers wie Polygly-
10 zerin, Polyerithritol, Polypentaerithritol, Polysorbitol, Polymannitol usw. und/oder von Mischungen davon mit Caprolacton im Verhältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung eines Katalysators, umfassend ein Alkoxylat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Ti-
15 tan.

22. Thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, erhältlich durch Umsetzen eines Polysaccharidacetates, -diacetates, -formiates, -butyrates und/oder eines -
propionates mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 bis ca.
20 2,6, ggf. zusammen mit einem weiteren biologisch abbaubaren Polymer, wie Stärke, Stärkeacetat, Chitin, Cellulose und/oder eines Cellulosederivates mit Caprolacton oder Caprolactam im Verhältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung eines Katalysators, umfassend ein Alkoxylat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Titan.
25

23. Thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, erhältlich durch Umsetzen von Celluloseacetat, -diacetat, -formiat und/oder -butyrat mit einem Substitutionsgrad von ca. 1,4 bis ca. 2,6, ggf. zusammen mit einem weiteren

biologisch abbaubaren Polymer, wie Stärke, Stärkeacetat und/oder Cellulose mit Caprolacton oder Caprolactam im Verhältnis 1:1 bis 3:1 unter Verwendung eines Katalysators, umfassend ein Alkoxyolat eines Elementes der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Erdmetalle, der seltenen Erden und/oder von Titan.

24. Verwendung der nach einem der Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18 hergestellten thermoplastischen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzungen auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates zur Herstellung von Blasfolien, Flachfolien, Platten, Spritzgussprodukten, Flaschen sowie Fasern.

25. Verwendung der nach einem der Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18 hergestellten thermoplastischen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzungen auf Basis mindestens eines Polyhydroxypolymer-Derivates als Blendkomponente zur Herstellung von biologisch abbaubaren Werkstoffen sowie als Phasenvermittler in Polymerblends aus hydrophilen und hydrophoben Thermoplasten, insbesondere für Blends aus destruktuierter oder thermoplastischer Stärke mit synthetischen abbaubaren Polymeren.

26. Ein- oder Mehrschichtfolie sowie Verbundfolie, enthaltend mindestens eine Schicht, hergestellt aus einer thermoplastischen, vorzugsweise biologisch abbaubaren Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 19 bis 23.

27. Verwendung der nach einem der Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18 hergestellten thermoplastischen, biologisch abbaubaren Zusammensetzungen für die Herstellung von kompostierbaren Lebensmittelverpackungen.

IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Aufgrund der im internationalen Recherchenbericht zitierten Entgegenhaltungen wurden die Ansprüche der vorliegenden internationalen Patentanmeldung überarbeitet und derart angepasst, 5 dass sie auf dem Hintergrund der zitierten Dokumente sowohl neu wie auch erfinderisch sind.

Wohl werden im Stand der Technik Reaktionen zwischen Polyhydroxypolymeren und Lactonen bzw. Carbonsäuren beschrieben, doch werden bei diesen Reaktionen zum Teil für die vorliegende Er- 10 findung wesentliche Reaktionsparameter nicht oder nur ungenügend gewichtet. Dies sind z.B. das Arbeiten in der homogenen Schmelze, wobei auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet wird resp. wobei der Reaktionspartner zum Polyhydroxypolymeren gleichzeitig als Lösungsmittel oder Weichmacher 15 dient, das Durchführen der Reaktion in einem Extruder oder Knetter bei geeigneten, hohen Scherbedingungen erfolgt, um das Erzeugen einer homogenen Schmelze zu gewährleisten, wobei das hergestellte Umsetzungsprodukt weitgehendst frei ist von Monomeren, wie insbesondere von Wasser, um insbesondere geeignet zu 20 sein für den Einsatz im Lebensmittelbereich.

Im einzelnen gilt folgender Kommentar:

In der WO98/06755 wird native Stärke mit u.a. Ester, Esteramiden, Fettsäuren etc. zur Herstellung von Stärkepolymermischungen umgesetzt, wobei die Stärke zunächst mit einem geeigneten 25 Weichmacher versetzt wird, wie Wasser, Ameisensäure, Caprolacton und wobei das Umsetzungsprodukt der Stärke mit dem Ester, Esteramid etc. bei Erreichen eines Substitutionsgrades der grundmolaren Einheiten der Stärke von 0,8 zum Entfernen nicht gebundenen Weichmachers sowie Wassers entgast wird.

Gemäss den Japan Abstracts JP 06 287279 wird der Ringöffnungsprozess bei der Graft-Copolymerisation eines Lactides und eines Celluloseesters bzw. -äthers beschrieben.

5 In der EP 0 704 470 wird die Herstellung eines Lacton-modifizierten Polyvinylalkohols beschrieben, wobei die vorgeschlagenen Polyvinylalkohol-Derivate nach wie vor eine hohe Wasseraufnahme aufweisen bzw. quellen.

10 In der WO96/20220 wird die Herstellung von thermoplastischer Stärke durch Umsetzen von nativer Stärke mit u.a. Milchsäure und Polycaprolacton beschrieben.

15 In der DE 44 28 211 schlussendlich wird die Umsetzung von Celluloseester mit Caprolacton beschrieben. Wohl wird vorgeschlagen, die beim Umsetzen des Celluloseesters gegebenenfalls freiwerdende Säurekomponente des Esters durch Entgasen aus der Schmelze zu entfernen, das grundsätzliche Entfernen jedwelcher monomerer Anteile, wie nichtreagierte Monomere, überschüssiges Wasser etc., ist in dieser Druckschrift kein Thema.

Fig. 1

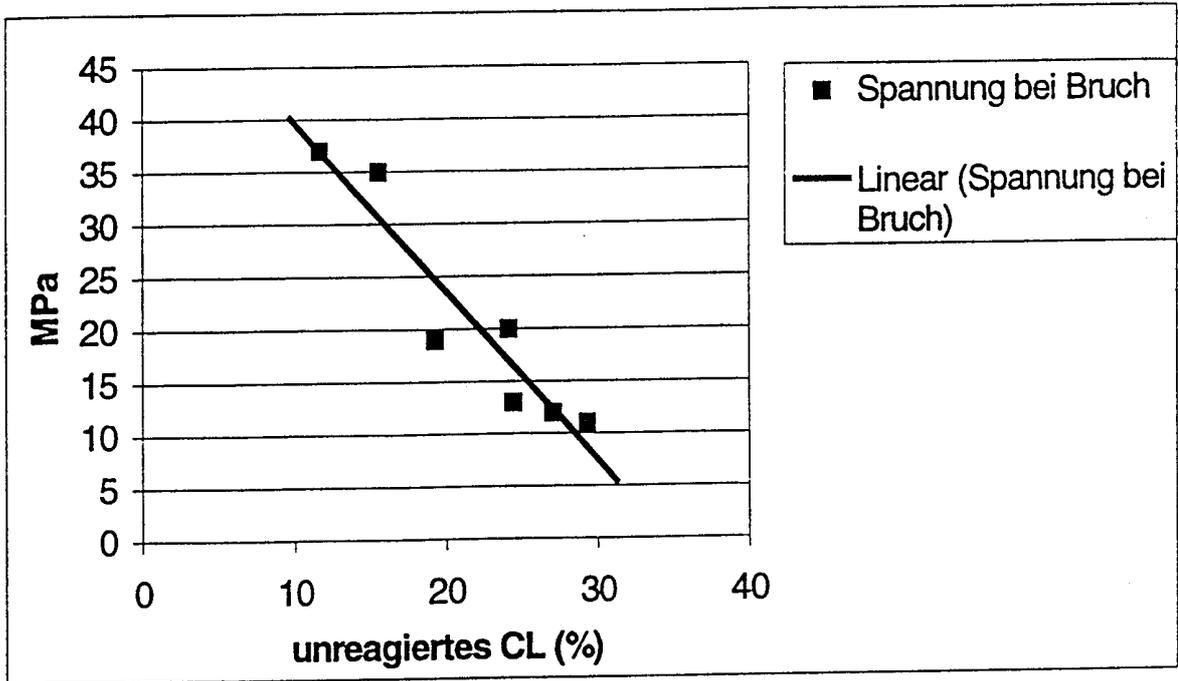
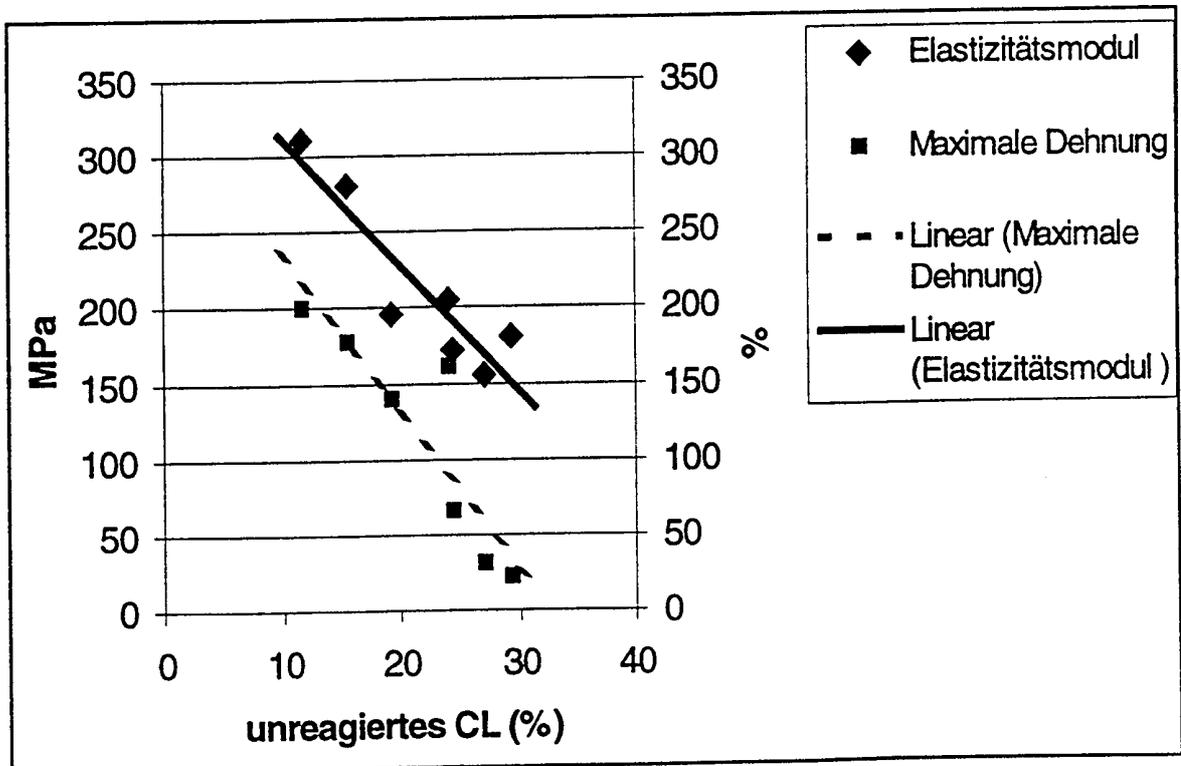


Fig. 2.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/01734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08B31/04 C08G63/00 C08B3/16 C08F8/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C08L C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 06755 A (BIOTEC) 19 February 1998 see page 5, line 17 - line 30; example 3 see page 7, line 6 - line 24 ---	1-28
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 1, 28 February 1995 & JP 06 287279 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 11 October 1994 see abstract & DATABASE WPI Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 363628 A see abstract ---	1,2,6-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- | | |
|--|--|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|--|

Date of the actual completion of the international search

9 February 1999

Date of mailing of the international search report

18/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB 98/01734

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.:
X	EP 0 704 470 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 3 April 1996 see page 5, line 1-2 see page 8, line 50 - line 52 see page 10, line 52 - line 58 ---	1-28
X	WO 96 20220 A (BASF) 4 July 1996 see page 3, line 34 - line 39 see page 7, line 20 - line 27 ---	1-28
X	DE 44 28 211 A (BUCK WERKE) 15 February 1996 see the whole document ---	1-28
A	DE 35 12 079 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) 17 October 1985 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 98/01734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9806755 A	19-02-1998	AU 3356297 A	06-03-1998
EP 704470 A	03-04-1996	JP 8120183 A	14-05-1996
		JP 8151411 A	11-06-1996
		JP 8217820 A	27-08-1996
		JP 8259625 A	08-10-1996
		US 5612412 A	18-03-1997
		US 5712334 A	27-01-1998
WO 9620220 A	04-07-1996	DE 19517207 A	14-11-1996
		EP 0799245 A	08-10-1997
		JP 10511419 T	04-11-1998
DE 4428211 A	15-02-1996	NONE	
DE 3512079 A	17-10-1985	JP 1919627 C	07-04-1995
		JP 6047601 B	22-06-1994
		JP 60212422 A	24-10-1985
		GB 2158081 A	06-11-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/01734

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08B31/04 C08G63/00 C08B3/16 C08F8/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C08B C08L C08G C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 98 06755 A (BIOTEC) 19. Februar 1998 siehe Seite 5, Zeile 17 - Zeile 30; Beispiel 3 siehe Seite 7, Zeile 6 - Zeile 24 ---	1-28
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 1, 28. Februar 1995 & JP 06 287279 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 11. Oktober 1994 siehe Zusammenfassung & DATABASE WPI Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 363628 A siehe Zusammenfassung --- -/--	1,2,6-9
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 9. Februar 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/02/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lensen, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 704 470 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 3. April 1996 siehe Seite 5, Zeile 1-2 siehe Seite 8, Zeile 50 - Zeile 52 siehe Seite 10, Zeile 52 - Zeile 58 ---	1-28
X	WO 96 20220 A (BASF) 4. Juli 1996 siehe Seite 3, Zeile 34 - Zeile 39 siehe Seite 7, Zeile 20 - Zeile 27 ---	1-28
X	DE 44 28 211 A (BUCK WERKE) 15. Februar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1-28
A	DE 35 12 079 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) 17. Oktober 1985 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB 98/01734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9806755 A	19-02-1998	AU 3356297 A	06-03-1998
EP 704470 A	03-04-1996	JP 8120183 A	14-05-1996
		JP 8151411 A	11-06-1996
		JP 8217820 A	27-08-1996
		JP 8259625 A	08-10-1996
		US 5612412 A	18-03-1997
		US 5712334 A	27-01-1998
WO 9620220 A	04-07-1996	DE 19517207 A	14-11-1996
		EP 0799245 A	08-10-1997
		JP 10511419 T	04-11-1998
DE 4428211 A	15-02-1996	KEINE	
DE 3512079 A	17-10-1985	JP 1919627 C	07-04-1995
		JP 6047601 B	22-06-1994
		JP 60212422 A	24-10-1985
		GB 2158081 A	06-11-1985